

УДК 677.027.625

DOI: 10.15587/1729-4061.2019.167956

## Дослідження впливу УФ-адсорберів на оптичні характеристики світлозахисних полімерних плівок для текстильних матеріалів

О. Я. Семешко, М. В. Пасічник, О. О. Кучер, Л. М. Гирля, В. М. Василенко

*Перспективним способом захисту забарвлень від дії світла є застосування УФ-адсорберів, включених у склад полімерної плівки, оскільки нанесення полімеру на поверхню текстильного матеріалу є універсальним способом надання текстильним матеріалам необхідних спеціальних властивостей.*

*Оптичні характеристики є найважливішими показниками придатності полімерних плівок для використання в заключній обробці забарвлених текстильних матеріалів. Мета роботи полягала у спектрофотометричному дослідженні оптичних характеристик полімерних плівок на основі стирол-акрилового полімеру з додаванням зшиваючого агента та УФ-адсорберів для використання в заключній обробці текстильних матеріалів з метою захисту забарвлень.*

*Полімер-матриця представляє собою водну дисперсію термозшиваючого стирол-акрилового співполімеру. У якості зшиваючого агента використано частково етерифіковану меламінову смолу, у якості УФ-адсорберів – 2,4-дигідроксібензофенон, 3,6-дигідроксіацетофенон, феніловий ефір саліцилової кислоти, *p*-метоксикоричну кислоту.*

*Оптичні характеристики полімерних плівок визначались за допомогою спектрофотометра СФ-56 шляхом побудови спектральних кривих поглинання та пропускання в діапазоні 200–800 нм.*

*На основі аналізу спектральних кривих поглинання полімерних плівок визначено УФ-адсорбери, що забезпечують формування безбарвних полімерних плівок. Спектральні криві пропускання досліджуваних полімерних плівок у видимій частині спектру дозволили встановити вплив УФ-адсорберів на їх прозорість, а в УФ частині спектру – на пропускну здатність по відношенню до УФ променів. Встановлені речовини, що сприяють зниженню пропускання УФ випромінювання полімерними плівками та забезпечать їх світлозахисні властивості.*

*На основі комплексного аналізу результатів дослідження оптичних характеристик полімерних плівок рекомендовано композиційний склад на основі стирол-акрилового полімеру, зшиваючого агента та УФ-адсорбера. Знайдений композиційний склад придатний для використання в процесі заключної обробки забарвленого текстильного матеріалу з метою формування безбарвного, прозорого покриття зі світлозахисними властивостями*

*Ключові слова: стирол-акриловий полімер, зшиваючий агент, УФ-адсорбери, полімерна плівка, поглинання, пропускання, світлозахист*

## 1. Вступ

Серед властивостей, що надаються текстильним матеріалам під час заключної обробки, забезпечення світлостійкості забарвлень є важливою умовою випуску високоякісних тканин, особливо для літнього асортименту.

З метою світлостабілізації забарвлень текстильних матеріалів відоме застосування поглиначів ультрафіолету – УФ-адсорберів. Механізм їх дії полягає у поглинанні УФ-випромінювання потоку світла і запобіганні переходу атомів у молекулах барвників у збуджений стан [1].

У якості УФ-адсорберів застосовують похідні бензофенону, бензотриазол-фенолу, фенілових ефірів, заміщених коричних кислот і хелатів нікелю у технологіях виготовлення захисного одягу, що блокує шкідливу дію УФ-опромінення на шкіру людини [2, 3]. Дані речовини наносять на текстильний матеріал шляхом плюсування та віджиму після фарбування. Сполуки, що використовують для підвищення світлостійкості забарвлень на текстильних матеріалах, повинні бути нетоксичними, не впливати на початкове забарвлення тканини та хімічно зв'язуватись з текстильним матеріалом.

Нанесення полімерної композиції на поверхню текстильного матеріалу з включенням до складу речовин з різноманітним функціональним призначенням (антибактеріальним, вогнезахисним, водовідштовхуючим тощо) є універсальним способом надання текстильним матеріалам необхідних спеціальних властивостей [4, 5]. З цією метою відоме широке застосування стирол-акрилових полімерів у якості основи композицій завдяки високим оптичним та фізико-механічним властивостям [6, 7].

Актуальність роботи визначається необхідністю створення світлозахисних полімерних покриттів для забарвлених текстильних матеріалів та дослідження оптичних характеристик полімерних плівок, отриманих шляхом додавання до полімеру-матриці зшиваючого агента та УФ-адсорберів.

## 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Одним з найважливіших показників придатності полімерних плівок для використання в заключній обробці забарвлених текстильних матеріалів є оптичні характеристики. Дані полімерні матеріали повинні бути безбарвними та прозорими. Якщо при взаємодії світла з будь-яким тілом всі промені видимої частини спектру повністю проходять через прозоре тіло, то об'єкт сприймається безбарвним. У разі, коли тіло вибірково поглинає деякі промені видимої частини спектру, а решта проходить крізь тіло або відбивається від нього, то тіло сприймається забарвленим [8]. Таким чином, прозора полімерна плівка пропускає без поглинання і без розсіювання всі або майже всі видимі для ока промені.

Більшість плівок з полімерів, які не мають кратних зв'язків, є прозорими, тобто не поглинають світло в УФ і видимій частині спектру. Для насичених з'єднань енергія збудження електронних оболонок є високою, що сприяє поглинанню в далекій (вакуумній) УФ області спектра з довжиною хвилі  $\lambda < 150$  нм, які не мають впливу на зоровий апарат людини. До таких належать полімери, в макромолекулах яких є десятки і сотні тисяч насичених C–C і C–H  $\sigma$ -зв'язків. Плівки з полімерів, що містять ненасичені зв'язки різного типу вибірково пог-

линають промені в ближній УФ і видимій областях спектра і здаються забарвленими. Це поглинання визначається наявністю в ненасичених зв'язках легко збуджуваних  $\sigma$ -електронів [8].

Прозорість – основна характеристика, що визначає придатність полімерних плівок до використання в процесі заключної обробки текстильних матеріалів після колорування. Саме від прозорості залежить наскільки добре відіб'ється колір текстильного матеріалу через полімерну плівку, яка може володіти значним світлопропусканням і в той же час малою прозорістю [8].

Величина коефіцієнту загального пропускання не може абсолютно характеризувати полімерну плівку з точки зору прозорості, що пов'язано з асиметрією розсіювання [8]. Каламутність полімерної плівки характеризують коефіцієнтом спрямованого пропускання або коефіцієнтом розсіяного пропускання. Для полімерів найчастіше спостерігається спільне для поверхні та неоднорідностей всередині матеріалу розсіювання. При плівкоутворенні часто відбувається помутніння композиції адже збільшення розсіювання пов'язане з утворенням мікротріщин. Наприклад, полімерні плівки на основі політетрафторетилену не поглинають промені в УФ і видимій області спектра, однак візуально є непрозорими і каламутними при товщині більше, ніж десять мікрон [15].

Найбільш прозорими є полімери, які не мають структурних груп, здатних до прояву значних коливань. До них відносяться поліолефіни [10], полівінілхлорид [11], гомо- і співполімери фторолефінів [12]. Натомість, полімер поліетилентерефталату зі складними хромофорними групами поглинає значну частину УФ-світла завдяки наявності в макромолекулі складного хромофору у вигляді бензольного кільця з приєднаними до нього в пара-положенні карбонільними групами [13].

Високі оптичні характеристики мають полімери фторалкілметакрилатів, значний інтерес до яких обумовлений високою прозорістю завдяки низьким втратам світла. Саме завдяки цій властивості дані полімери застосовують у якості компонентів оболонок при виробництві оптичних волокон [14].

Однак полімери, що були досліджені у роботах [11–20], не мають практичного застосування у технологіях заключної обробки текстильних матеріалів. Крім цього, серед недоліків вказаних робіт можна зазначити методику проведення дослідження. Так, в даних дослідженнях оптичні характеристики були встановлені за допомогою однохвильових приладів, що є не ефективним при дослідженні полімерних композицій з поглинаючими компонентами.

Досить поширеним оптичним матеріалом є полівініловий спирт. Так, при товщині зразків 0,1 і 2,0 мм інтегральний коефіцієнт пропускання  $\tau$  дорівнює 89 % і 88 % відповідно. Але істотним недоліком полімерних плівок на основі полівінілового спирту є його низька атмосферостійкість. Під дією УФ іпроміювання спостерігається зниження прозорості і сильне пожовтіння полімеру [15].

Акрилові полімери мають одні з найкращих оптичних характеристик за прозорістю полімерних плівок та відрізняються світлопропусканням в широкому діапазоні, що включає УФ, видиму і частину ближньої інфрачервоної області спектра. В інтервалі довжин хвиль  $\lambda=360\text{--}2000$  нм світлопропускання поліакрилатів становить 92 %, а у видимій частині спектра – 100 % [16]. Це обумов-

лює широке використання акрилатів в процесах колорування та заключної обробки забарвлених текстильних матеріалів [7, 17]. Так, наприклад, полімерна плівка поліметилметакрилату при товщині 10 мкм пропускає практично всі УФ промені в інтервалі 250–300 нм. Навіть для зразка товщиною 2 мм короткохвильова межа пропускання знаходиться близько 260 нм [18].

Різноманітність акрилатів дозволяє підібрати матрицю з визначеними оптичними (показник заломлення, прозорість) і фізико-механічними (міцність, твердість) характеристиками. Попередні дослідження показали перспективність використання акрилатів у процесі заключної обробки [19, 20]. Однак в роботі [21] встановлено, що індивідуальні акрилові плівки мають найвищий коефіцієнт пропускання приблизно 95 %. При додаванні до композиції зшиваючого агента прозорість плівок на основі акрилатів і, відповідно, коефіцієнт пропускання зменшується до 85 %. Таким чином, для розробки полімерної композиції на основі акрилових полімерів і зшиваючого агента доцільно вводити додаткові компатібілізатори для підвищення коефіцієнту пропускання і збільшення прозорості полімерної плівки.

Так, в роботі [22] були синтезовані полімери на основі метакрилату з додаванням тетрафенілбензидину. Наявність хромофорних груп останнього зумовлювало утворення полімерних плівок з смугами поглинання в межах 450–550 нм. Основним недоліком даних плівок була відсутність прозорості.

В роботі [23] були досліджені плівки з метакрилового полімеру з азохромофорами в бічному ланцюзі. Хромофорні групи зумовлюють поглинання при 470 нм, яке відповідає поглинанню в видимій ділянці спектру, а утворені плівки не були прозорими.

Дослідники [24] встановили, що в спектрі поглинання полімерних плівок, до складу яких у якості хромофорної групи входив аміноазобензол, смуга поглинання зміщується батохромно в порівнянні з полімерними плівками, в складі яких є азобензол.

Критичний аналіз проведених досліджень довів, що тип хромофору у композиційному складі акрилових полімерів напряму впливає на довжину хвилі поглинання і, відповідно, на прозорість полімерної плівки. Так, полімерні плівки, в яких містяться складні ефіри акрилових або карбонових кислот з карбонільним хромофором, поглинають світло на межі вакуумної УФ області (близько 200 нм). Полімерні плівки, що містять у своєму складі компоненти з карбоксильним хромофором або бензольні кільця та ефіри мають більшу прозорість в УФ-області (200–400 нм) [25].

Трикотажні полотна різного сировинного складу в останній час набувають все більшого поширення. Їх виробництво в цьому році перевищує виробництво тканин у 1,3 рази і за прогнозами буде зростати далі [26, 27]. Крім того, бавовняний трикотаж є незамінним матеріалом для одягу літнього асортименту, для якого питання збереження кольору під дією світла є актуальним питанням.

Світлостійкість забарвлень активними барвниками досліджена в роботі [28], однак при цьому не представлені методи захисту забарвлених текстильних матеріалів від дії світла.

Було досліджено вплив УФ-адсорберів на захисну здатність тканин різного сировинного складу від шкідливої дії УФ випромінювання на шкіру людини [2, 29]. Але у даних роботах не вивчений вплив УФ випромінювання на зміну забарвлення досліджуваних текстильних матеріалів.

У роботі [30] знайдені УФ-адсорбери, що покращують світлостійкість пофарбованої тканини без впливу на її початковий колір. Дослідження здійснені з використанням тільки протеїнових текстильних матеріалів, що були пофарбовані натуральними барвниками.

В дослідженнях [31, 32] в якості УФ-адсорберів використані водорозчинні і нерозчинні речовини. Їх нанесення на текстильний матеріал здійснювалось після друкування [31] та фарбування [32] активними барвниками. Але слід зазначити, що при цьому у вказаних роботах не перевірена стійкість світлозахисної обробки до прання.

У попередніх дослідженнях [33] для світлостабілізації забарвлень бавовняного трикотажного полотна активними барвниками у якості УФ-адсорберів були обрані 2,4-дигідроксібензофенон, 3,6-дигідроксіацтофенон, феніловий ефір саліцилової кислоти та п-метоксикорична кислота.

Обрані речовини наносились на текстильний матеріал шляхом послідовного просочення, віджиму, сушки та термофіксації. Встановлено, що колір пофарбованого текстильного матеріалу найменше змінюють п-метоксикорична кислота та феніловий ефір саліцилової кислоти, а найбільше – 2,4-дигідроксібензофенон та 3,6-дигідроксіацтофенон. Також знайдено, що пропонувані обробки є нестійкими до прання, так як досліджувані препарати для світлостабілізації забарвлень не мають функціональних груп для утворення ковалентних зв'язків з целюлозою волокна. Було висунуто припущення, що фіксація досліджуваних УФ-адсорберів на бавовняному трикотажі можлива шляхом їх введення до складу полімерного покриття.

Враховуючи безперервне світове зростання виробництва трикотажних полотен і виробів, перспективними є технології, спрямовані на підвищення експлуатаційних характеристик текстильних матеріалів, зокрема світлостійкості забарвлень. Аналіз робіт [2, 28–32] свідчить про відсутність цілеспрямованих і систематичних досліджень, що стосуються розробки технологій надання бавовняним текстильним матеріалам високої світлостійкості.

Перспективним методом підвищення стійкості забарвлень до дії світла є застосування УФ-адсорберів. При цьому отриманий світлозахисний ефект повинен бути стійким до багаторазового прання. Вказана проблема може бути вирішена шляхом введення УФ-адсорберів до складу полімерної композиції з наступним нанесенням на текстильний матеріал. У якості полімеру-матриці доцільно використовувати стирол-акрилову дисперсію, яка забезпечуватиме формування на поверхні оброблюваного текстильного матеріалу покриття, стійкого до фізико-механічних дій. Разом з тим, композиції полімерів для заключної обробки забарвлених текстильних матеріалів повинні бути безбарвними та прозорими. Це можливо визначити шляхом дослідження оптичних властивостей отриманих полімерних плівок.

Таким чином, аналіз літературних даних дозволяє зробити висновок, що невирішеним є завдання з розробки композицій полімерів на основі стирол-акрилового полімеру з додаванням УФ-адсорберів з метою надання світлостійкості забарвлень бавовняному трикотажу. При цьому дослідження оптичних властивостей композиційних полімерних плівок є необхідним при вирішенні поставленої проблеми випуску якісних текстильних матеріалів з високою світлостійкістю.

### 3. Мета і завдання дослідження

Метою дослідження є визначення ефективної композиції на основі стирол-акрилового полімеру з додаванням зшиваючого агента та УФ-адсорберів з метою захисту забарвлень текстильних матеріалів шляхом спектрофотометричного дослідження оптичних характеристик сформованих полімерних плівок.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- визначити колір композиційних полімерних плівок шляхом аналізу спектральних кривих поглинання полімерних плівок;
- дослідити вплив зшиваючого агента та УФ-адсорберів на прозорість полімерних плівок за допомогою спектрів пропускання та встановити ефективні УФ-адсорбери для захисту забарвлень текстильних матеріалів від фотодеградації;
- встановити на основі комплексного аналізу оптичних характеристик полімерних плівок придатність досліджуваних композицій для використання в процесі світлозахисної заключної обробки забарвленого текстильного матеріалу.

### 4. Матеріали та методи дослідження оптичних характеристик композиційних полімерних плівок

У якості об'єкта дослідження використано водну дисперсію термозшиваючого стирол-акрилового співполімеру (сухий залишок – 45 %; рН=7–9; в'язкість при 20 °С<500 мПа·с), у якості зшиваючого агента – частково етерифіковану меламінову смолу. Структурні формули мономерних ланок полімеру та зшиваючого агента наведені на рис. 1, 2.

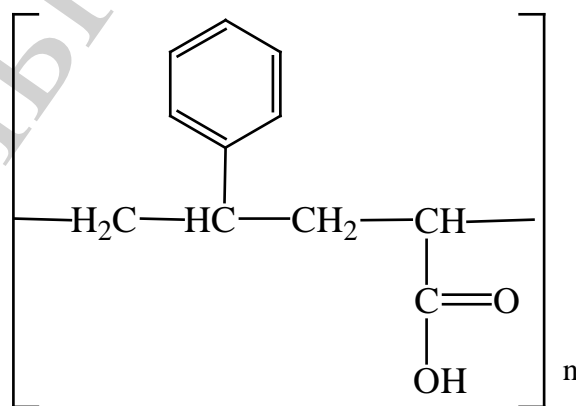


Рис. 1. Стирол-акриловий полімер

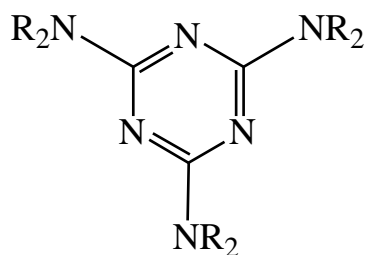


Рис. 2. Частково етерифікована меламінова смола: R=–H, –CH<sub>2</sub>OH, –CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>.

В табл. 1 представлено будову обраних для дослідження УФ-адсорберів.

Таблиця 1  
Характеристика УФ-адсорберів

Назва	Формула
2,4-дигідроксibenзофенон (ДГБФ)	
3,6-дигідроксіацетофенон (ДГАФ)	
феніловий ефір саліцилової кислоти (ФСК)	
п-метоксікорична кислота (ПМКК)	

Композицію стирол-акрилового полімеру містить 4 % мас. зшиваючого агенту. УФ-адсорбери вводились у полімерну композицію у кількості 2 % мас. у вигляді водно-етанольних розчинів в у співвідношенні 9:1.

Полімерні плівки були сформовані на скляних підложках с наступним сушінням при 80 °С протягом 60 хв. та термообробкою при 150 °С протягом 3 хв. Товщина досліджуваних композиційних полімерних плівок складала 0,05 мм, плівки не мали видимих дефектів.

Колір та прозорість полімерних плівок визначали за допомогою спектрофотометра СФ-56 шляхом побудови спектральних кривих поглинання

та пропускання в діапазоні 200–800 нм. Показники поглинання та пропускання полімерних плівок були визначені відносно повітря.

Колір полімерних плівок визначали шляхом встановлення поглинаючої здатності за показником світлопоглинання  $A$ :

$$A = \ln \frac{I_0}{I}, \quad (1)$$

де  $I_0$  і  $I$  – інтенсивності світлового потоку відповідно до і після проходження через плівку.

Прозорість досліджуваних полімерних плівок оцінювали за показником коефіцієнта пропускання  $\tau$ , який пов'язаний з показником світлопоглинання  $A$  наступним співвідношенням [11]:

$$A = \ln \frac{100}{\tau}. \quad (2)$$

Вимірювання були проведені з двома повтореннями та усередненням отриманих даних.

## **5. Дослідження оптичних характеристик композиційних полімерних плівок**

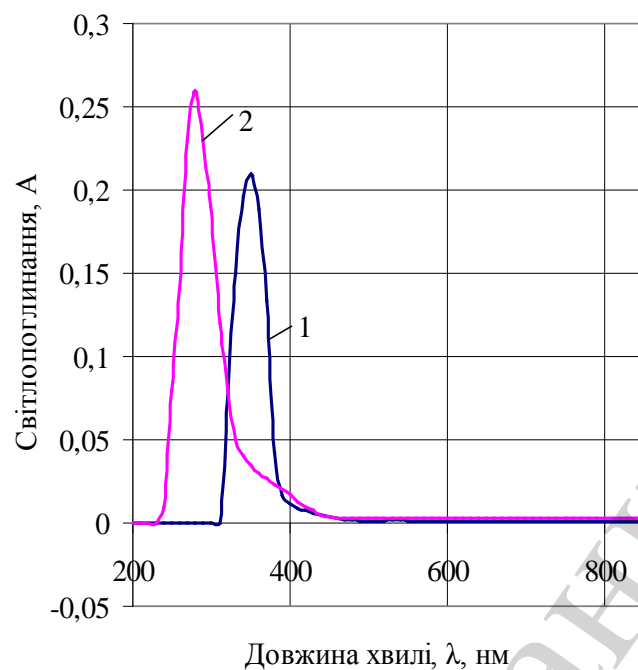
### **5.1. Дослідження спектрів поглинання композиційних полімерних плівок**

З метою визначення впливу зшиваючого агента на оптичні характеристики стирол-акрилового полімеру були отримані спектральні криві поглинання індивідуальної плівки стирол-акрилового полімеру та композиції зі зшиваючим агентом (рис. 3, *а*).

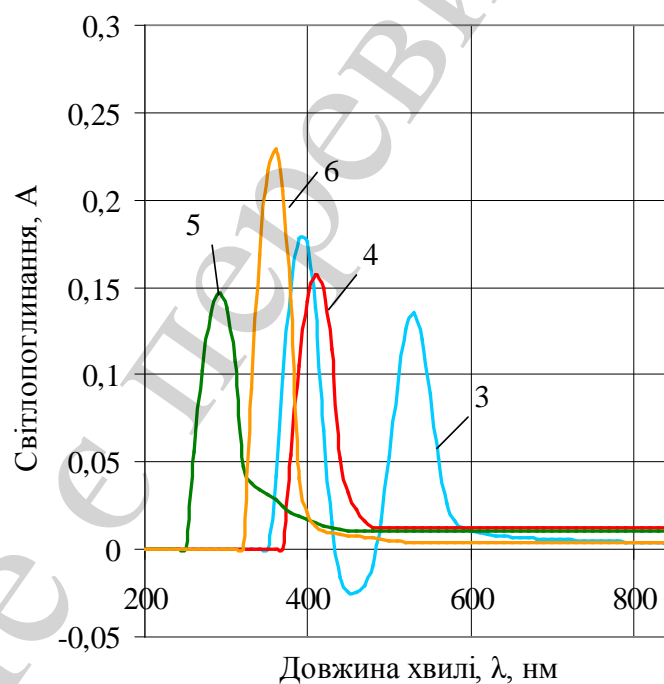
Плівка 1 вихідного полімеру-матриці – стирол-акрилового полімеру, характеризується максимумом поглинання при 350 нм, що відповідає УФ частині спектру, світлопоглинання при цьому складає 0,21. На спектральній кривій полімерної плівки стирол-акрилового полімеру зі зшиваючим агентом (плівка 2) відбувається гіпсохромний зсув у 70 нм з незначним гіперхромним ефектом. Максимум поглинання становить 0,26 при довжині хвилі 270 нм. Поглинання для вказаного зразка полімерної плівки також відбувається у близькій УФ області спектру. Смуга поглинання рівна, в ній відсутня коливальна структура. За інтенсивністю її можна віднести до  $n \rightarrow \pi^*$  переходів, що характерний для складних хромофорів – похідних шестичленних гетероциклів, до яких відноситься меламін.

На рис. 3, *б* наведені спектральні криві поглинання композиційних полімерних плівок, що крім стирол-акрилового полімеру і зшиваючого агенту містять добавки УФ-адсорберів.





*a*



*б*

Рис. 3. Спектральні криві поглинання композиційних полімерних плівок:  
 1 – стирол-акриловий полімер; 2 – стирол-акриловий полімер+зшиваючий агент;  
 3 – стирол-акрилова дисперсія+зшиваючий агент+ДГБФ; 4 – стирол-акриловий полімер+зшиваючий агент+ДГАФ; 5 – стирол-акриловий полімер+зшиваючий агент+ФСК; 6 – стирол-акриловий полімер+зшиваючий агент+ПМКК

Комплексний аналіз спектральних кривих поглинання (рис. 3) показує, що для всіх плівок характерними є смуги поглинання з максимумами в діапазоні 290–390 нм, тобто поглинання відбувається в ближній УФ та видимій частині спектру. Наявність смуг поглинання у вказаній області спектру свідчить про зшивку карбоксильних груп і дозволяє віднести досліджувані плівки до пов'язаних структур.

Для плівки, що містить ДГБФ (плівка 3) смуга поглинання є неоднорідною і характеризується двома піками при 390 та 540 нм. Крім цього у порівнянні з вихідним зразком (плівка 2) спостерігається зміщення максимуму поглинання до граничної довжини хвилі 390 нм. Це явище разом з наявністю другого максимуму при  $\lambda=540$  нм викликає жовте забарвлення зразка. Смуги з від'ємним значенням світлопоглинання на кривій 3 можуть вказувати на наявність в плівці ділянок з нерозподіленим ДГБФ у товщі полімеру.

Таким чином відбувається значний батохромний зсув максимуму поглинання з ближньої УФ області у видиму частину спектру, що відповідає  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходам електронів. Зближення рівнів  $\pi$ - і  $\pi^*$ -орбіталей та поява n-орбіталі відбувається у результаті введення до складу полімерної композиції ДГАФ, що має неподілену пару електронів. Меламін і ДГБФ виступають хромофорами з карбонільними групами, які в результаті зшивки зі стирол-акриловим полімером утворюють пов'язані комплекси. Це також сприяє зміщенню смуги поглинання у видиму область спектру, що викликає поглиблення кольору полімеру. Спостерігається також гіпохромне зміщення максимуму поглинання. Максимальне світлопоглинання полімерної плівки становить 0,18 при 390 нм.

Спектральні криві поглинання композиційних полімерних плівок з додаванням ДГАФ (плівка 4) ФСК (плівка № 5) та ПМКК (плівка № 6) характеризуються чіткими максимумами та мають спільні риси.

У порівнянні з вихідним зразком (плівка № 2) при введенні ДГАФ до складу композиції (плівка 4) спостерігається батохромне зміщення максимуму поглинання до 410 нм, що викликає жовто-зелене забарвлення зразка. Додавання ФСК (плівка 5) викликає незначний у 10 нм батохромний зсув максимуму поглинання полімерної плівки, зразок не має забарвлення. Введення ПМКК (плівка 6) призводить до дещо більшого переміщення максимуму поглинання з 270 до 360 нм і теж не викликає появу кольору полімеру.

Для полімерних плівок з додаванням УФ-адсорберів спостерігається гіпохромне зміщення максимумів поглинання. Найбільше знижує інтенсивність поглинання додаванні ФСК. При цьому світлопоглинання полімеру зменшується з 0,26 до 0,15. Введення ПМКК незначно змінює показник оптичної густини, який у результаті складає 0,23. При додаванні ДГБФ і ДГАФ максимумами поглинання зменшуються до 0,18 та 0,16 відповідно.

## **5. 2. Дослідження спектрів пропускання композиційних полімерних плівок**

Прозорість досліджуваних полімерних плівок оцінювали шляхом побудови залежностей показників коефіцієнта пропускання  $\tau$  від довжини хвилі  $\lambda$ . Отримані результати представлені на рис. 4.

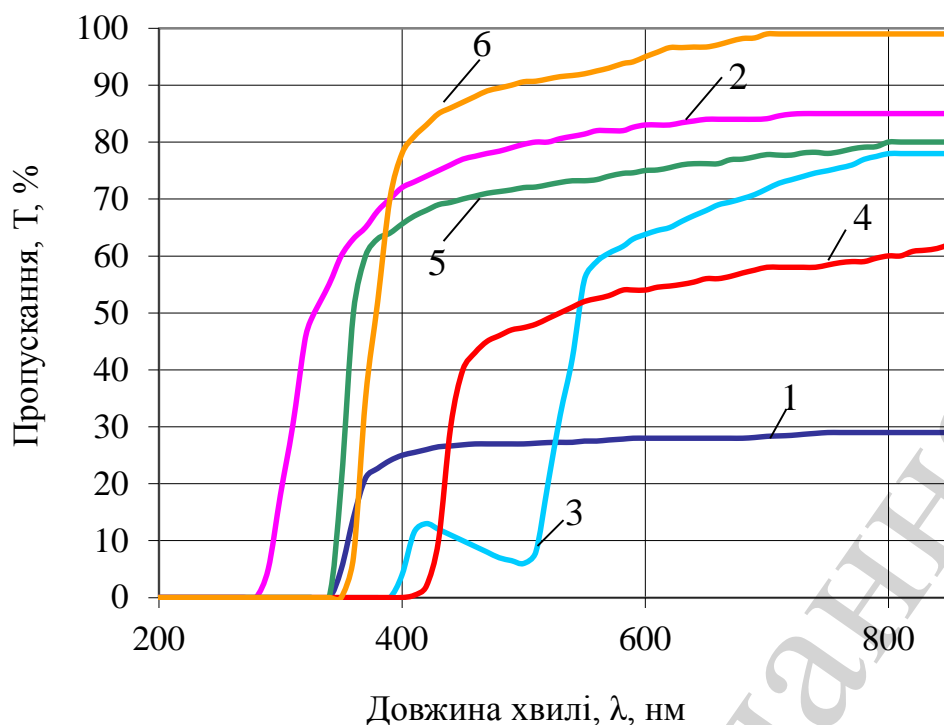


Рис. 4. Спектральні криві пропускання композиційних полімерних плівок: 1 – стирол-акриловий полімер; 2 – стирол-акриловий полімер+зшиваючий агент; 3 – стирол-акрилова дисперсія+зшиваючий агент+ДГБФ; 4 – стирол-акриловий полімер+зшиваючий агент+ДГАФ; 5 – стирол-акриловий полімер+зшиваючий агент+ФСК; 6 – стирол-акриловий полімер+зшиваючий агент+ПМКК

Спектральні криві пропускання досліджуваних композиційних полімерних плівок (рис. 4) мають спільні риси. На ділянці, де пропускання дорівнює 0, встановлюється високочастотна межа спектральної області. Далі пропускання починає зростати і в області 800–850 нм досягає максимальних значень для кожного зразка.

Полімерна плівка 1, сформована з полімеру-матриці, має найнижче світлопропускання, яке складає в ближній УФ області ( $\lambda=200\text{--}400$  нм) біля 18 %, а у видимій частині спектру ( $\lambda=400\text{--}760$  нм) – 21–28 %. Це свідчить про каламутність плівки індивідуального стирол-акрилового полімеру.

Для плівки 2 коефіцієнт пропускання дорівнює 68 та 68–85 % відповідно для УФ та видимої частини спектру. Таким чином, композиційна плівка пропускає випромінювання у досліджуваній частині спектру, тобто є прозорою.

Додавання ДГБФ (плівка 3), ДГАФ (плівка 4) та ФСК (плівка 5) до композиції знижує пропускання полімерних плівок у досліджуваному діапазоні хвиль

до 60–80 %. ПМКК (плівка 6) сприяє підвищенню пропускання утвореної полімерної плівки до 99 %, а отже і її прозорості.

## 6. Обговорення результатів дослідження оптичних характеристик композиційних полімерних плівок

Характерною особливістю стирол-акрилового полімеру є наявність довгих гнучких ділянок молекул, розділених карбоксильними групами, які сприяють сильній локальній взаємодії між ланцюгами з утворенням лінійних структур (рис. 5). Наявність карбоксильних груп метакрилової кислоти в акриловому співполімері забезпечує формування еластичної полімерної структури.

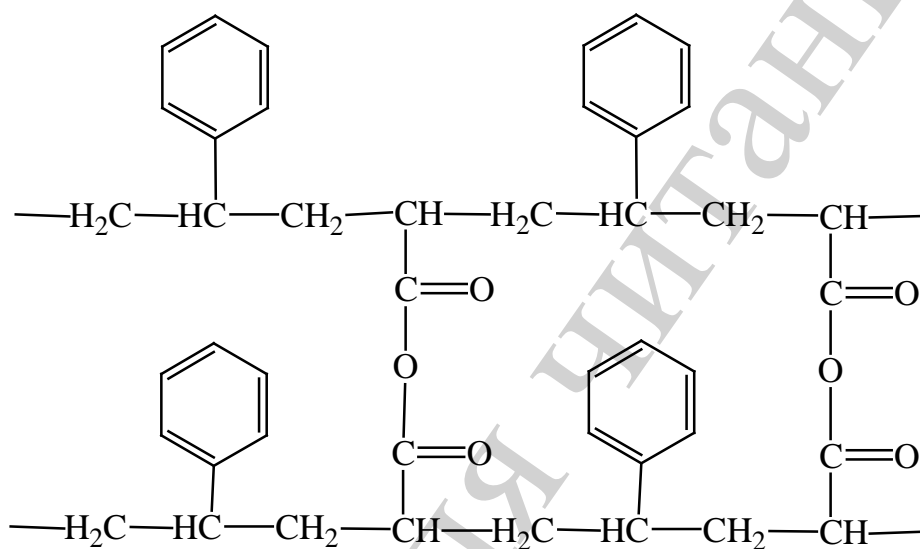


Рис. 5. Схема самозшивання стирол-акрилового полімеру

При самозшиванні в стирол-акрилових полімерах (рис. 5) не всі карбоксильні групи вступають в реакцію. Тому при промисловому виробництві до складу стирол-акрилових полімерів свідомо додаються домішки вільних кислотних мономерів для досягнення максимального ступеня взаємодії полімеру зі зшиваючими агентами.

З метою підвищення ступеня зшивання стирол-акрилового полімеру додавали зшиваючий агент – частково естерифіковану меламінову смолу (рис. 3, плівка 2). При цьому відбувається взаємодія між карбоксильними групами стирол-акрилового полімеру та метилольними групами зшиваючого агента з утворенням міцної сітчастої структури [34] (рис. 6).

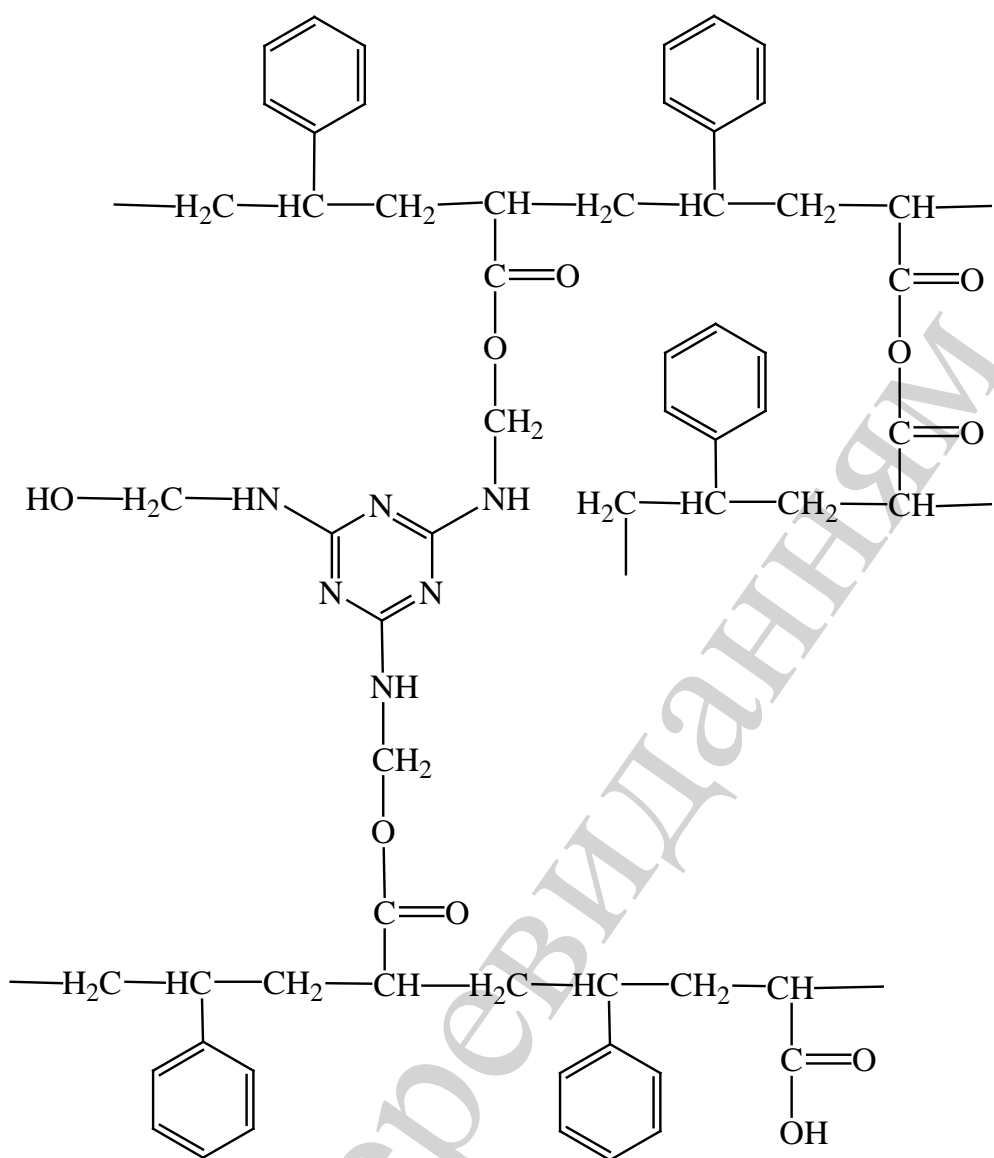


Рис. 6. Схема утворення просторової структури стирол-акрилового полімеру і зшиваючого агента

Введення зшиваючих агентів до складу полімерної композиції призводить до зміни оптичних характеристик утворених плівок, а саме до підвищення прозорості. Зростання коефіцієнту пропускання полімеру свідчить про утворення тривимірної просторово зшитої структури. Аналізуючи спектральні криві пропускання плівок 1 та 2 (рис. 4) можна зробити висновок, що введення похідного меламіну у якості зшиваючого агента до стирол-акрилового полімеру призводить до утворення міцної просторової полімерної сітки. Це забезпечує формування стійкого до дії зовнішніх чинників, насамперед до гідролізу, полімерного покриття.

Крім того, отримані результати (рис. 3) свідчать про те, що полімерні плівки, сформовані зі стирол-акрилового полімеру та композиції стирол-акрилового полімеру і похідної меламінової смоли у якості зшиваючого агента, є безбарвними. При цьому у композиційного полімеру (рис. 3, плівка 2) показник оптичної густини вищий (0,26), ніж у плівки з полімеру-матриці (0,21).

Полімерні плівки з УФ-адсорберами характеризуються смугами поглинання з максимумами в діапазоні 290–410 нм, тобто в ближній УФ та видимій частині спектру, що підтверджує їх властивості до поглинання світла у цьому діапазоні. Додавання УФ-адсорберів до полімерної композиції призводить до поглиблення кольору і у випадку застосування ДГБФ, ДГАФ та ФСК до появи забарвлення полімерних плівок. Серед досліджуваних УФ-адсорберів додавання ПМКК не викликає появи забарвлення полімерів. Усі досліджувані УФ-адсорбери сприяють зменшенню максимумів поглинання зразків полімерів (гіпохромний ефект).

Аналіз результатів спектрів пропускання полімерних плівок (рис. 4) в УФ частині спектру ( $\lambda=200\text{--}400$  нм) дозволяє зробити висновок про захисні властивості сформованих покриттів від деградуючого впливу УФ випромінювання на барвники. Аналіз вказаних спектрів у видимій частині спектру ( $\lambda=400\text{--}850$  нм) свідчить про ступінь прозорості досліджуваних полімерних плівок.

Так, плівка з полімеру-матриці (рис. 4, плівка 1) характеризується пропусканням у діапазоні  $\lambda=350\text{--}850$  нм на рівні 28 %. Це свідчить про те, що дана плівка не перешкоджає дії УФ променів на барвник та є непрозорою. Додавання зшиваючого агента зміщує граничний мінімум спектральної кривої пропускання плівки № 2 в дальню УФ область спектру, призводить до збільшення коефіцієнту пропускання в УФ області та у видимій області спектру до 67–80 %. Таким чином, додавання зшиваючого агента сприяє формуванню полімерної плівки з високою прозорістю.

Полімерні композиції при застосуванні в заключній обробці текстильних матеріалів повинні створювати прозорі покриття, тобто мати високий коефіцієнт пропускання у видимій області спектру.

Пропускання для полімерної плівки з індивідуального полімеру має найнижче показники 21–28 %. Введення зшиваючого меламінового агента (плівка 2) сприяє стрімкому підвищенню світлопропускання полімеру як в УФ до 72 %, так у видимій області спектру випромінювання до 85 %. Найкраще пропускання до 99 % має плівка з ПМКК. Додавання інших досліджуваних УФ-адсорберів дозволяє отримати полімерні плівки з пропусканням 60–80 %.

Причиною недостатньої прозорості композиційних полімерних плівок, є розсіювання світла надмолекулярними утвореннями, що обумовлено їх більш високою оптичною неоднорідністю адже при плівкоутворенні відбувається нещільна упаковка макромолекул. В такому випадку, основний внесок в розсіяне світло вносить розсіювання на сфероліти, розміри яких одного порядку з довжиною хвилі видимого світла. Тому прозорість полімерних плівок обмежується не тільки поглинанням та пропусканням світла, але і його розсіюванням від поверхні і в товщу.

Відомо, що процес фотодеградації барвників відбувається під впливом УФ випромінювання [1]. Таким чином, даний полімер не зможе перешкоджати руйнуючій дії світла, а саме УФ випромінювання, по відношенню до барвників. Світлозахисна дія УФ-адсорберів полягає у перешкодженні пропускання УФ випромінювання.

Плівки з полімеру-матриці (рис. 4, плівки 1) та композиція полімеру зі зшиваючим агентом (рис. 4, плівки 2) характеризуються високими коефіцієнтами пропускання в УФ області. З огляду на це можна прогнозувати, що вказані полімерні плівки не будуть проявляти світлозахисних властивостей по відношенню до забарвлень текстильних матеріалів.

Досліджувані УФ-адсорбери сприяють зниженню пропускання світла у всьому діапазоні хвиль. Найвищими захисними властивостями від дії УФ випромінювання характеризується плівка з ДГАФ (рис. 4, плівка 4). Плівка з додаванням даного УФ-адсорбера не пропускає світло в УФ області спектру, гранична область пропускання при цьому складає 410 нм. Крім цього, високими світлозахисними властивостями в УФ області також характеризується полімерна плівка з додаванням ДГБФ (рис. 4, плівки 3), її гранична область пропускання 400 нм. Застосування ФС і ПМКК (рис. 4, плівки 5 і 6) знижує пропускання світла в УФ області у порівнянні з композиційною плівкою 2, але не виключає повністю. Можна припустити, що застосування ДГАФ та ДГБФ у композиційному складі сприятиме формуванню на поверхні текстильного матеріалу полімерних плівок зі світлозахисними властивостями.

Отримані показники світлопоглинання та світлопропускання характеризують оптичні властивості полімерних плівок досліджуваної товщини, що є основним обмеженням даного дослідження.

В подальшому перспективним є поєднання спектрофотометричного методу дослідження оптичних характеристик полімерних плівок з рефрактометричним з метою встановити залежності між світлопоглинанням і показником заломлення полімерних плівок для визначення показника оптичного викривлення. Крім цього необхідно дослідити вплив заключної обробки бавовняного трико-тажу полімерними композиціями на основі стирол-акрилового полімеру, зшиваючого агента та УФ-адсорберів на світлостійкість забарвленого текстильного матеріалу та перевірити стійкість отриманої світлостійкої обробки до прання.

## **7. Висновки**

1. Аналіз спектрів поглинання полімерних плівок показав, що додавання зшиваючого агента до полімеру-матриці сприяє утворенню безбарвної полімерної плівки з міцною просторовою структурою, про що свідчить підвищення та гіпсохромне зміщення максимуму поглинання. Серед досліджуваних УФ-адсорберів ДГБФ та ДГАФ сприяють утворенню забарвлених полімерних плівок. При додавання ФС та ПМКК утворюються безбарвні полімерні плівки, на що вказує розташування максимумів поглинання в УФ частині спектру.

2. Спектральні криві пропускання досліджуваних полімерних плівок у видимій частині спектру свідчать про те, що зшиваючий агент сприяє утворенню прозорі полімерної плівки з пропусканням на рівні 68–85 %. При цьому плівка з індивідуального полімеру має найнижчі значення пропускання 21–28 %. Додавання ДГБФ, ДГАФ та ФС до композиції знижує пропускання сформованих полімерних плівок до 60–80 %. ПМКК сприяє підвищенню пропускання утвореної полімерної плівки до 99 %, а отже і її прозорості.

Аналіз спектральних кривих пропускання в УФ області спектру показав, що плівки з індивідуального полімеру та з композиції зі зшиваючим агентом пропускають УФ промені, а отже не будуть захищати забарвлення текстильного матеріалу від фотодеградації. Досліджувані УФ-адсорбери у композиційних складах сприяють зниженню пропускання УФ випромінювання полімерними плівками, що забезпечить їх світлозахисні властивості. За ефективністю УФ-адсорбери можна розмістити у наступному ряду: ДГАФ>ДГБФ>ПМКК>ФСК.

3. Комплексний аналіз результатів дослідження оптичних характеристик полімерних плівок показує, що для використання в процесі заключної обробки текстильних матеріалів можна рекомендувати композицію на основі стирол-акрилового полімеру, зшиваючого агента та ПМКК. Дана полімерна композиція забезпечить формування на поверхні текстильного матеріалу безбарвного та прозорого покриття зі світлозахисними властивостями.

### Література

1. The photofading mechanism of commercial reactive dyes on cotton / Batchelor S. N., Carr D., Coleman C. E., Fairclough L., Jarvis A. // *Dyes and Pigments*. 2003. Vol. 59, Issue 3. P. 269–275. doi: [https://doi.org/10.1016/s0143-7208\(03\)00118-9](https://doi.org/10.1016/s0143-7208(03)00118-9)
2. Das B. R. UV Radiation Protective Clothing // *The Open Textile Journal*. 2010. Vol. 3. P. 14–21.
3. Cristea D., Vilarem G. Improving light fastness of natural dyes on cotton yarn // *Dyes and Pigments*. 2006. Vol. 70, Issue 3. P. 238–245. doi: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.03.006>
4. Chowdhury K. P. Effect of Special Finishes on the Functional Properties of Cotton Fabrics // *Journal of Textile Science and Technology*. 2018. Vol. 04, Issue 02. P. 49–66. doi: <https://doi.org/10.4236/jtst.2018.42003>
5. Vishwanathan N. Anti-Shrink/Anti-Stretch Treatment on Cellulosic Knits // *Colourage*. 2004. Vol. 50. P. 55–58.
6. Evaluating Fluorinated Acrylic Latices as Textile Water and Oil Repellent Finishes / Castelvetro V., Francini G., Ciardelli G., Ceccato M. // *Textile Research Journal*. 2001. Vol. 71, Issue 5. P. 399–406. doi: <https://doi.org/10.1177/004051750107100506>
7. Water and Oil Repellent and Durable Press Finishes for Cotton Based on a Perfluoroalkyl-Containing Multi-Epoxy Compound and Citric Acid / Shao H., Sun J.-Y., Meng W.-D., Qing F.-L. // *Textile Research Journal*. 2004. Vol. 74, Issue 10. P. 851–855. doi: <https://doi.org/10.1177/004051750407401002>
8. Сперанская Т. А., Тарутин Л. И. Оптические свойства полимеров. Ленинград: Химия, 1976. 136 с.
9. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. Москва: Научный мир, 2007. 576 с.
10. El'yashevich G. K., Kuryndin I. S., Rozova E. Y. Optical transmission of porous polyolefin films in immersion media // *Journal of Optical Technology*. 2017. Vol. 84, Issue 7. P. 481. doi: <https://doi.org/10.1364/jot.84.000481>



11. Mohamed A., Shaker A., Razzaq S. Optical Properties of Polyvinyl Chloride Doped with DCM dye Thin Films // *World scientific news*. 2016. Vol. 30. P. 45–56.
12. Mohammadian-Kohol M., Asgari M., Shakur H. R. Effect of gamma irradiation on the structural, mechanical and optical properties of polytetrafluoroethylene sheet // *Radiation Physics and Chemistry*. 2018. Vol. 145. P. 11–18. doi: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.12.007>
13. Крынин А. Г., Хохлов Ю. А. Оптические характеристики термостабилизированной полиэтилентерефталатной пленки, используемой для функциональных материалов остекления // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. № 4. С. 31–34.
14. Фторсодержащие мономеры и полимеры со специальными свойствами для интегральной оптики и фотоники / Игумнов С. М., Соколов В. И., Меньшиков В. К., Мельник О. А., Бойко В. Э., Дяченко В. И. и др. // *Доклады академии наук. Химия*. 2012. Т. 446, № 3. С. 288–293.
15. Серова В. Н. Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров: монография. Казань: КГТУ, 2010. 540 с.
16. Study of the optical properties of poly (methyl methacrylate) (PMMA) doped with a new diarylethen compound / Najeeb H. N., Balakit A. A., Wahab G. A., Kodeary A. K. // *Academic Research International*. 2014. Vol. 5, Issue 1. P. 48–56.
17. Synthesis of a novel perfluorinated acrylate copolymer containing hydroxyethyl sulfone as crosslinking group and its application on cotton fabrics / Li Z.-R., Fu K.-J., Wang L.-J., Liu F. // *Journal of Materials Processing Technology*. 2008. Vol. 205, Issue 1-3. P. 243–248. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.11.284>
18. Optical properties and UV-curing behaviors of optically clear semi-interpenetrated structured acrylic pressure sensitive adhesives / Lee S.-W., Park J.-W., Kwon Y.-E., Kim S., Kim H.-J., Kim E.-A. et. al. // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2012. Vol. 38. P. 5–10. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2012.04.002>
19. Исследование влияния сшивающих агентов на характеристики пространственной сетки и свойства стирол-акриловых полимерных пленок / Слепчук И., Семешко О. Я., Асаулюк Т. С., Сарибекова Ю. Г. // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2018. Т. 61, Вып. 7. С. 68–76. doi: <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186107.5670>
20. Development of styrene-acrylic polymeric compositions for the coating of textile materials used for packing / Saribyekova Y., Kunik A., Asaulyuk T., Semeshko O., Myashnykov S. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 5, Issue 6 (89). P. 35–41. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.110039>
21. Yong Q., Liang C. Synthesis of an Aqueous Self-Matting Acrylic Resin with Low Gloss and High Transparency via Controlling Surface Morphology // *Polymers*. 2019. Vol. 11, Issue 2. P. 322. doi: <https://doi.org/10.3390/polym11020322>
22. Negru O. I., Vacareanu L., Grigoras M. Electrogenenerated networks from poly[4-(diphenylamino)benzyl methacrylate] and their electrochromic properties //

Express Polymer Letters. 2014. Vol. 8, Issue 9. P. 647–658. doi: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.68>

23. The effect of chromophores concentration on the nonlinear optical activity of methacrylic copolymers with azochromophores in the side chain / Smirnov M. A., Mukhtarov A. S., Ivanova N. V., Vakhonina T. A., Semashko V. V., Balakina M. Y. // Journal of Physics: Conference Series. 2014. Vol. 560. P. 012015. doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/560/1/012015>

24. Functionalized polymers with strong push-pull azo chromophores in side chain for optical application / Derkowska-Zielinska B., Skowronski L., Sypniewska M., Chomicki D., Smokal V., Kharchenko O. et. al. // Optical Materials. 2018. Vol. 85. P. 391–398. doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.09.008>

25. Аввакумова Н. И., Бударина Л. А., Дивгун С. М. Практикум по химии и физике полимеров: учеб. изд. / под ред. В. Ф. Куренкова. Москва: Химия, 1990. 304 с.

26. Akter A., Uddin M. M. Knit sector gains a great momentum in 2018 // TextileToday. 2019. URL: <https://www.textiletoday.com.bd/knit-sector-gains-a-great-momentum-in-2018/>

27. Looking into the Future of Global Knitting Industry. URL: <https://www.fibre2fashion.com/industry-article/5398/looking-into-the-future-of-global-knitting-industry>

28. Kissa E. Lightfastness of Reactive Dyes // Textile Research Journal. 1971. Vol. 41, Issue 9. P. 715–719. doi: <https://doi.org/10.1177/004051757104100901>

29. UV-Protecting properties of textile fabrics and their improvement / Reinert G., Fuso F., Hilfiker R., Schmidt E. // Textile Chemist & Colorist. 1997. Vol. 29, Issue 12. P. 36–43.

30. UV absorber aftertreatment to improve lightfastness of natural dyes on protein fibres / Lee J. J., Lee H. H., Eom S. I., Kim J. P. // Coloration Technology. 2001. Vol. 117, Issue 3. P. 134–138. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2001.tb00051.x>

31. Yang Y., Naarani V. Improvement of the lightfastness of reactive inkjet printed cotton // Dyes and Pigments. 2007. Vol. 74, Issue 1. P. 154–160. doi: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.01.030>

32. Thiagarajan P., Nalankilli G. Improving light fastness of reactive dyed cotton fabric with antioxidant and UV absorbers // Indian Journal of Fibre and Textile Research. 2013. Vol. 38, Issue 2. P. 161–164.

33. Семешко О. Я., Сарібекова Ю. Г. Перспективи розробки технологій надання світлостійкості текстильним матеріалам військового та цивільного призначення // Перспективи розвитку озброєння та військової техніки Сухопутних військ: зб. тез доп. Міжнар. наук.-практ. конф. Львів: НАСВ, 2019. С. 90.

34. Bauer D. R., Dickie R. A. Crosslinking chemistry and network structure in organic coatings. I. Cure of melamine formaldehyde/acrylic copolymer films // Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. 1980. Vol. 18, Issue 10. P. 1997–2014. doi: <https://doi.org/10.1002/pol.1980.180181001>